

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-231749

(43)Date of publication of application : 19.08.1994

(51)Int.Cl.

H01M 2/34

H01M 4/66

H01M 10/40

(21)Application number : 05-044658

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO
LTD

(22)Date of filing : 08.02.1993

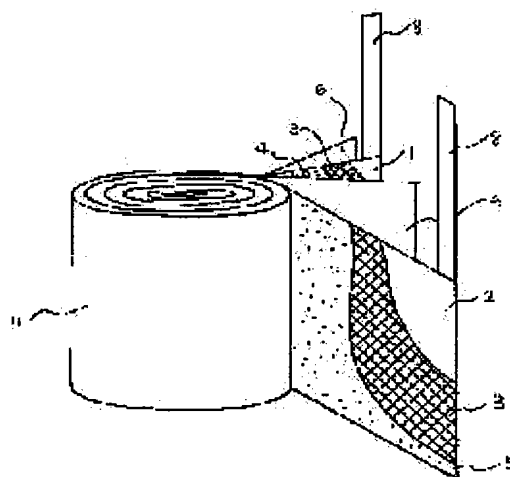
(72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI

(54) ELECTRICITY STORAGE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase safety in the case of high-energy according to a heavy-current during a short circuit in an element by forming a layer having a positive temperature resistance coefficient on the surface of an electrode collector body and forming a storage electrode layer on it.

CONSTITUTION: An aluminum plate 1 (positive electrode) or a copper plate 2 (negative electrode) of the equal thickness is used as an electrode collector body. A PTC paste is applied on both sides of the electrode collector body by means of a gravure printing method to provide a PTC layer 3. On the PTC layer 3, a positive electrode paste or a negative electrode paste is applied on both of its sides to provide a positive electrode active material layer 4 or a negative electrode active material layer 5. These belt electrodes and a microporous membrane separator 6 are wound into an ellipse to provide an electrode group 7.



JP 06-231749 (partial translation)

"Storage device"

[0015]

As the electrode current collectors, the aluminum plate 1 (positive electrode) having a thickness of 50 μm and the copper plate 2 (negative electrode 2) having the same thickness were used respectively. The above-described PTC paste was applied onto the both surfaces of the electrode current collectors by the gravure method in such a way that the thickness per one surface was 20 μm . Further, the positive electrode paste and the negative electrode paste, respectively, were applied onto the both surfaces thereof in the thickness of 80 μm per one surface to make experimentally the positive electrode active material layer 4 and the negative electrode active material layer 5. These belt-shaped electrodes and a microporous separator 6 were wound in an oval to form an electrode assembly 7 as shown in FIG. 7.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-231749

(43)公開日 平成6年(1994)8月19日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M | 2/34 | A | | |
| | 4/66 | A | | |
| | 10/40 | Z | | |

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-44658

(22)出願日 平成5年(1993)2月8日

(71)出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72)発明者 塚本 寿

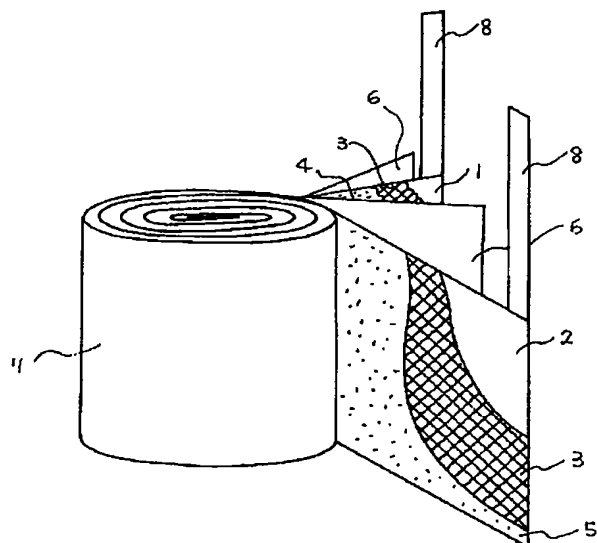
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54)【発明の名称】 蓄電素子

(57)【要約】

【目的】 短絡時に電極集電体と電極層との間の電気抵抗が増大し短絡電流を抑制し、短絡に起因する発熱による蓄電素子の爆発、炎上を防止する。

【構成】 正の温度抵抗係数を有する熱敏感性抵抗体を主成分とする層が電極集電体の表面に形成され、その上に電気エネルギーを蓄積する電極層が形成されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正の温度抵抗係数を有する熱感感性抵抗体を主成分とする層が電極集電体の表面に形成され、その上に電気エネルギーを蓄積する電極層が形成されていることを特長とする蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蓄電素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】電気自動車の実用化や新しいポータブル機器の開発のために、高エネルギー密度の蓄電素子が強く望まれている。このような蓄電素子としては、従来の鉛電池やNi-Cd電池の高容量化品およびNi-MH電池、大容量コンデンサー、リチウム電池等がある。ここでいうリチウム電池とは、正極活物質に二酸化マンガ、リチウムマンガンスピネル、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物などの遷移金属酸化物、もしくは塩化チオニル、 SO_2 などの硫化物を用い、負極活物質に金属リチウム、リチウム合金もしくはリチウムを吸蔵放出する炭素材料を用いたものである。

【0003】これらの新開発の高性能、高容量蓄電素子は、きわめてエネルギー密度が高い点で優れているが、その反面誤って短絡すると大きな熱量を発生し、蓄電素子が破裂、炎上するという安全上の問題があった。

【0004】この問題を解決するために、従来はサーミスターもしくは温度ヒューズなどの安全素子を蓄電素子と直列接続する方法、または、蓄電素子内の電池端子と電気エネルギーを蓄積する電極とを上記の安全素子を介して電氣的に接続する方法が用いられてきた。しかし、これらな方法では、たとえばセパレーターの溶断や電極の膨潤や振動によるずれによって蓄電素子内部で電極同士が直接接触して内部短絡した場合に短絡電流を効果的に抑制することができない。このため、高エネルギー密度の蓄電素子は、安全化が非常に難しく、特に大型の高エネルギー型蓄電素子を実用化することは極めて困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、正の温度抵抗係数を有する熱感感性抵抗体を主成分とする層を電極集電体の表面に形成し、その上に電気エネルギーを蓄積する電極層を形成したことを特長とする蓄電素子を用いることで上記問題点を解決するものである。

【0006】

【作用】本発明の蓄電素子では、素子をあやまって短絡し大電流が流れ温度が上昇すると、正の温度抵抗係数を有する熱感感性抵抗体を主成分とする層の抵抗値が急激に増大して集電体と電極層との間の抵抗値を電極全面にわたって増大させる。この結果、電極層のエネルギーが一気に開放されることがない。この様な効果は、蓄電素

子が外部短絡した場合でも内部短絡した場合でも同様に発現する。したがって、本発明の蓄電素子は、高エネルギー化した場合の安全性を著しく向上できるものである。

【0007】

【実施例】正の温度抵抗係数を有する熱感感性抵抗体としては、たとえば BaTiO_3 がある。 BaTiO_3 は、 $10^{12} \Omega \text{cm}$ 程度の高い抵抗率を有する絶縁体であるが、BaもしくはTi格子に不純物陽イオンを導入すると抵抗率が $10 \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ 程度に低下する。すなわち、 Ba^{2+} に対して La^{3+} などの希土類元素を、 Ti^{4+} に対して Ta^{5+} や Nb^{5+} を置換すると Ti^{4+} の一部が Ti^{3+} になり過剰電子キャリアを生じてN型半導体となり同時に異常な温度抵抗特性を示すPTCサーミスタとなる。

【0008】サーミスタとは、熱感感性抵抗体(Thermal Sensitive Resistor)のことで、温度によって抵抗値が著しく変化する特性を有している。上記のように合成された BaTiO_3 系サーミスタは、正の温度係数を有し室温では半導体特性を有するが、度が上昇すると、たとえば 150°C 近辺から抵抗値が $10^8 \Omega \text{cm}$ 程度にまで急激に増大する。このような現象をPTC特性(Positive Temperature Coefficient)という。

【0009】 BaTiO_3 系PTCサーミスタは、ヒステリシスが少なく可逆性に優れている。そのうえ、化学的に安定なので本発明の蓄電素子のように電極集電体と電極層との間に介在させても分解や性能低下の心配が無い。

【0010】 BaTiO_3 系PTCサーミスタにおいては、Na, K, Cs, Rb, Ag, Li, Ti, Mn, Fe など種々の添加物がPTC特性に及ぼす影響や焼結条件、合成時の雰囲気などの影響について非常に多く研究されている。しかし、その作動原理は、まだ完全に説明されていない。

【0011】以下に、好適な実施例を用いて本発明を説明する。

【0012】まず、本発明の蓄電素子がリチウム電池である場合について述べる。本発明の電池(A)を次のように試作した。電池(A)は、厚み(D)が7.5mm、幅(W)が40mm、長さ(H)が48mmの角型リチウム二次電池である。

【0013】正極活物質にはリチウムマンガンスピネル(LiMn_2O_4 、平均粒径 $5 \mu \text{m}$)、負極活物質には人造黒鉛(平均粒径 $25 \mu \text{m}$)を使用した。正極活物質(88重量部)、導電助材のケッチェンブラック(2重量部)と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末(10重量部)とをN-メチルピロリドン中で混合して正極ペーストを試作した。負極活物質(90重量部)と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末(10重量部)とをN-メチルピロリドン中で混合して負極ペーストを製作した。

【0014】正の温度抵抗係数を有する熱感感性抵抗体の粉末(たとえば BaTiO_3 のBaまたはTi格子側にLa, NbもしくはTaなどの不純物陽イオンを導入した平均粒径3

μmのセラミックス粉末、95重量部)と結着剤のポリフッ化ビニリデン粉末(5重量部)とをN-メチルピロリドン中で混合してPTCペーストを製作した。

【0015】電極集電体は、50μmのアルミニウム板1(正極)もしくは同厚さの銅板2(負極)を用いた。前記のPTCペーストをグラビア印刷方式で電極集電体に片面厚さが20μmになるように両面に塗布してPTC層3を形成した。さらに、その上に正極ペーストもしくは負極ペーストを片面厚さ80μmに両面塗布して正極活物質層4および負極活物質層5を試作した。これらの帯状の電極と微多孔膜セパレータ6とを楕円状に巻回して図1に示すような電極群7を形成した。

【0016】前記電極群7に設けた電極端子8を短絡防止板9を介して図2に示す様に電池端子10に接続された集電片11と接続した。電池ケース12および電池ケース蓋板13は、クロム酸処理後両面に15μmのポリオレフィンフィルムでコーティングされた鋼板(厚み0.22mm)を絞り加工して製作した。この電池は、電解液を注入後かしめ方式により封口した。

【0017】電解液には、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネートとジエチルカーボネートとを2:2:1の体積比で混合した溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを1モル/リットル溶解させたものを用いた。

【0018】上記実施例では正極活物質としてリチウムマンガンスピネルを用いた場合を示したが、本発明をリチウム電池に適用した場合には、正極活物質は基本的に限定されず、例えばリチウムコバルト複合酸化物、二硫化チタン、二酸化マンガン、リチウムマンガン複合酸化物、五酸化バナジウムおよび三酸化モリブデンなど種々のものを用いてよい。また、負極活物質も基本的に限定されず、たとえば純リチウム、リチウム合金などを用いてもよい。さらに、電解質も基本的に限定されず、たとえば有機溶媒として非プロトン溶媒であるエチレンカーボネートなどの環状エステル類およびテトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類を単独もしくは2種以上を混合した溶媒を用い、支持電解質にLiAsF₆、LiPF₆、LiSO₃などを1種または混合して用いればよい。固体電解質としては、リチウムイオン導電性で電気絶縁性のものであれば何を用いてもよい。代表的なものとして、ポリエチレンオキシドやβアルミナがあげら

れる。

【0019】なお、電池(A)は、角型電池であるが、円筒型、長円型、その他の異形電池に本発明を適用してもよい。また、本発明を鉛電池やNi-Cd電池、ニッケル水素電池に適用してもよい。

【0020】つぎに、本発明の蓄電素子が高容量電気二重層コンデンサーの場合は、電極物質が両極とも活性炭(たとえば椰子殻活性炭)である点、電極集電体の材質がアルミニウムである点、電解液が4級アンモニウム塩(たとえばN(C₂H₅)₄BF₄/PC)である点などが実施例の電池(A)と異なっている。しかし、正の温度抵抗係数を有する熱感性抵抗体を主成分とする層を電極集電体上に形成する点では同一である。コンデンサーの場合においても、大きさや外観形状は基本的に限定されない。

【0021】PTCサーミスターとしては、他にポリマー材料と炭素材料を混合したものもある。この薄膜を電極集電体に張り付けてその上に電極層を形成しても本発明の効果は得られる。

【0022】

【発明の効果】本発明の蓄電素子は、短絡時に電極集電体と電極層との間の電気抵抗が増大し短絡電流を抑制するので、短絡に起因する発熱によって蓄電素子が爆発、炎上することを防止できる。特に本発明の蓄電素子は、外部短絡時にも内部短絡時にも内部抵抗が効果的に増大するので、高エネルギー密度かつ大型の蓄電素子を実用化する際に極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

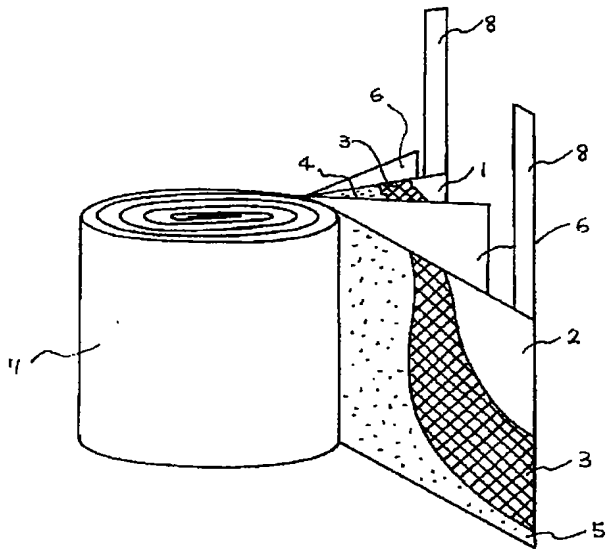
【図1】本発明の蓄電素子がリチウム二次電池である場合の電極群を示した図。

【図2】本発明の蓄電素子がリチウム二次電池である場合の電極群を電池ケースに収納する状態を示した図。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 PTC層
- 4 正極活物質層
- 5 負極活物質層
- 6 セパレータ
- 7 電極群

【図1】



【図2】

